

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-3039

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月9日

G 01 N 27/12

6928-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ガスセンサ

⑯ 特 願 昭59-123976

⑰ 出 願 昭59(1984)6月16日

⑱ 発 明 者 喜 多 英 敏 京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内  
⑲ 発 明 者 加 藤 由 尚 京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内  
⑳ 出 願 人 日 新 電 機 株 式 会 社 京都市右京区梅津高畝町47番地  
㉑ 代 理 人 弁 理 士 中 沢 謹 之 助

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

ガスセンサ

## 2. 特許請求の範囲

共役構造であり、かつ環状構造を有するフェニレン単位、アリーレン単位、<sup>1,6-</sup>ヘプタジイン単位または置換フェニレン単位を有する化合物よりなる有機重合体を、一対の電極間に介在するように配置してなり、前記電極間の抵抗値の変化からガス雰囲気の変動を検出するようにしたガスセンサ。

## 2. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明はガスセンサ、特に分解ガス等によりガス雰囲気が変動したような場合の、その新たなガス雰囲気を検知するためのガスセンサに関する。

(従来の技術)

近時絶縁性のガスを封入した電気機器たとえばガスシャ断器、ガス入開閉器、ガス変流器、ガス変圧器等が広く使用されている。使用されるガスとしては六フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)ガスが一般に用

いられている。これは熱的、化学的に極めて安定であり、又耐熱性、不燃性、非腐食性などのいくたの特長を有していることに基く。しかしながら、このような優れた特性を有するガスであっても、電気機器内のたとえば接点の開閉の際に発生するアークや部分放電などにより、分解してその結果フッ化チオニル等の分解ガスが発生し、いわゆるガスの劣化がおこるといった欠点がある。このようなガス劣化がおきれば、絶縁性能が低下するので、分解ガスが発生した状態のまま使用を継続するのは極めて危険である。

このためこの種電気機器の絶縁低下の予防保全に、機器内の六フッ化硫黄ガスの分析が要求される。この分析方法は、機器内からガスをサンプリング採取し、これを別の分析機器に付してガス劣化を調べるのであるが、このような方法では極めて手数のかかる作業であるし、又結果がでるまでに長い時間を必要とするなどの不便がある。

一方種々のガス検知用のセンサとして高分子化合物を用いる試みがなされている。たとえばNA

SAのレポート(NASA CR 134885)によれば、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、HCN及び $\text{NH}_3$ の各ガスに対して感応する高分子化合物として、ポリイミダゾール、ポリシニッフ塩基、ポリフタロシアニン、ポリ(P-ジメチルアミノフェニルアセチレン)、ポリエステル-フタロシアニン共重合系が検討されているが、いずれも感度、安定性などの面で不十分な結果となっている。

さらにEPRIレポート(EPRI EL-2249 Research Project 1360-2)によれば、六フッ化硫黄ガス絶縁機器の予防保全のため、六フッ化硫黄分解ガス検知用ガスセンサとして、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェロセンイミダゾール、ポリビニルカルバゾール、ポリアミノフェニルアセチレン、ポリニトロフェニルアセチレン、ポリスチレン誘導体、ポリジメチルビニルピリジニウムクロライド等が検討されているが、いずれにおいても感度が低く、不十分なために実用化にはいたっていない。

(発明が解決しようとする問題点)

この発明はガスの分解等によるガス雰囲気の変動を高感度で安定よく検出可能とすることを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

この発明は、共役構造であり、かつ環状構造を有するフェニレン単位、アリーレン単位、1,6-ヘプタジイン単位または置換フェニレン単位を有する有機重合体を一對の電極間に形成し、前記電極間の抵抗値の変化からガス雰囲気の変動を検知することを特徴とする。

前記有機重合体としては、たとえばo-, m-, 及びp-フェニレン単位、ビスフェニレン単位、ナフチレン単位等のアリーレン単位、フェニレンビニレン単位等のアリーレン単位、1,6-ヘプタジイン単位及び上記の単位の置換体、例えばジメチルフェニレン単位、ジ-n-ブチルフェニレン単位、フェニルフェニレン単位、シアノ置換体、ニトロ置換体、ハロゲン置換体等の単位を有する化合物等がある。

上記有機重合体の形状及び形成方法は特に制限

がないが、形状としてはたとえばフィルム、繊維、粉末圧縮等の任意のものが適当であるし、又形成方法も特に制限はないが、対象の重合体は、溶解性、溶剤可溶性、焼結性等の成形能力が各々異なるので、成形方法は重合体により各々異なる。

(作用)

上記有機重合体からなるガス感応膜に分解ガスたとえば六フッ化がアーク放電によって分解されてフッ化スルフリル、フッ化チオニル等の分解ガスが発生すると、その分解ガスがガス感応膜中に拡散し、その結果ガス感応膜が分解ガスでドーブされた形となり、導電性等のいわゆる電気的変化が生じる。ガス感応膜が形成されてある電極間の抵抗値を抵抗計等により測定して、抵抗値の変化を検出するようにすれば、分解ガスの発生、したがって六フッ化硫黄ガスの劣化、ガス雰囲気の変動を検出することができるようになる。

(実施例)

第1図はこの発明の実施例を示し、1はガラス、セラミック、エポキシ樹脂、テフロン等からなる

絶縁性の支持板、2A、2Bは支持板に形成された一對の電極で、図の例は互いにかみ合うような、くし状に形成されてある。電極はたとえばAuを蒸着により、或いはAuペイントを塗布するなどして形成される。3は前記有機重合体からなるガス感応膜で、電極2A、2B間に介在するように形成する。この場合電極2A、2B間に、予め形成したガス感応膜を接合するか、或いはその場ガス感応膜を電極2A、2B上に成膜するようにしてもよい。

なお支持体1は必ずしも必要ではなく、ガス感応膜自体に直接一對の電極を構成してもよい。要は少なくとも一對の電極間にガス感応膜が介在する構成となっていればよい。

第2図はこの発明によるセンサをガス遮断器に使用した場合を示すもので、11は遮断器本体、12は可動コンタクト、13はガスが噴射するノズル、14は固定コンタクト、15はスペーサコーン、16は母線、17はハンドホールの蓋である。遮断器本体11内に絶縁ガスとして六フッ化

硫黄ガスが封入されている。18はこの発明によるセンサで、図の例では蓋17に設置されている。19はセンサ18の各電極2A、2Bに連なるリードで、遮断器本体11の外側に引き出され、抵抗計等に接続されており、これによって電極2A、2B間の抵抗値を計測する。

この例ではセンサ18として、既知の方法により合成したポリ(パラフェニレン)の粉末を圧縮成形し、400℃で焼結して成形し、これにAuを蒸着して電極を形成して構成した。このセンサ18を第2図のように遮断器本体11内に2気圧で封入した。そして遮断器をアーク電圧400V、アーク電流11KAの遮断条件アークを発生させ、このときの電極2A、2B間の抵抗値を測定した。その結果によればアーク発生前の抵抗値は、 $3 \times 10^{11} \Omega$ であったのに対し、前記の条件でのアーク発生後の抵抗値は、 $1 \times 10^9 \Omega$ となった。前記アークを更に連続的に発生させてところ、抵抗値は、 $5 \times 10^9 \Omega$ まで減少した。この状態における六フッ化硫黄の分解ガス成分を調べるために、

封入ガスをサンプリングしてガスクロマトグラフにより調べたところ、分解ガスの成分は、フッ化スルフルル( $\text{SO}_2\text{F}_2$ )が1.2%、フッ化チオニル( $\text{SOF}_2$ )が0.2%であった。

上記の結果から明らかなように、このガスセンサによれば、分解ガスが微量でも生成すれば、ガスセンサの抵抗値が、数桁にわたって変化する程高感度である。又抵抗値の計測から分解ガスの生成が検出可能であるから、その検出のためにサンプリングして分析装置まで運ぶ必要はなく、現場で即座に検出することができるようになる。

以上の実施例は、ガス感応膜としてポリ(パラフェニレン)で形成したが、前記有機重合体として他のものでもほぼ同等の効果が確認されている。又ガス絶縁電気機器に限られず、ガス雰囲気の変動が起こり得るもの、場所に使用して好適である。

#### (発明の効果)

以上詳述したようにこの発明によれば、分解ガス等の生成によるガス雰囲気の変化を抵抗値とし

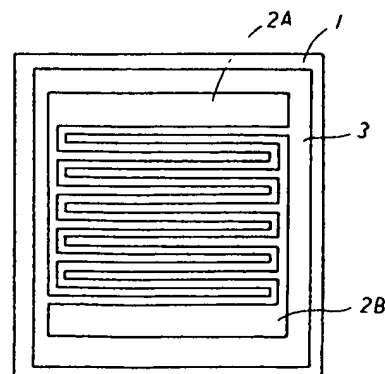
て検出するので、その検出は極めて簡単であるとともに、抵抗値変化は数桁にも及ぶほど、高感度の検出が可能となるといった効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例を示す平面図、第2図は同じく使用例を示す断面図である。

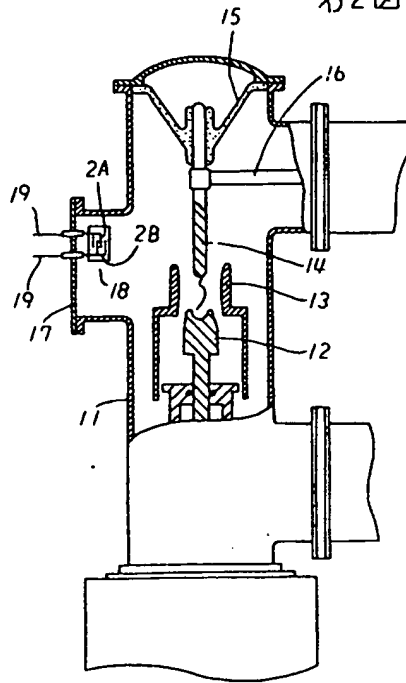
1…支持体、2A、2B…電極、3…ガス感応膜(有機重合体)

第1図



特許出願人 日新電機株式会社  
代理人 中澤 徳之助

第2図



14 ANSWER 280 OF 386 CA COPYRIGHT 2002 ACS

AN 104:218316 CA

TI Gas sensors

IN Kita, Hidetoshi; Kato, Yoshinao

PA Nissin Electric Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.

PI JP 61003039 A2 19860109 JP 1984-123976 19840616

AB Diene type polymers having the structural repeating units of C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, arylene, 1,6-heptadiyne, or substituted phenylene are placed between a pair of electrodes to give a gas sensor which detects gas by the resistance change between the electrodes. The elements are useful in detecting decompn. gases. Thus, Au electrodes were evapd. on a poly(p-phenylene) film, prepd. by sintering a formed body at 400°, to give a gas sensor, which was placed in a circuit breaker to show resistance of  $3 \times 10^{11} \Omega$ . The sensor showed resistance of  $5 \times 10^6 \Omega$  towards 1.2% SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> and 0.2% SOF<sub>2</sub>.

L4: Entry 1 of 1

File: JPAB

Jan 9, 1986

PUB-NO: JP361003039A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61003039 A

TITLE: GAS SENSOR

PUBN-DATE: January 9, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KITA, HIDETOSHI

KATO, YOSHINAO

US-CL-CURRENT: 324/717

INT-CL (IPC): G01N 27/12

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable detection with high sensitivity, by forming an org. polymer having a phenylene unit, an arylene unit, an 1,6-heptadiene unit or a substituted phenylene unit being a conjugated structure and having a ring structure between a pair of electrodes.

CONSTITUTION: A support plate 1 comprises an insulating material such as glass or ceramic and is formed into such a comb shape that a pair of electrodes 2A, 2B are mutually engaged with the support plate 1. For example, the electrodes 2A, 2B are formed by the vapor deposition of Au and a gas response film (org. polymer) 3 is formed so as to be interposed between the electrodes 2A, 2B. As the org. polymer, there is a compound having a unit such as o-, m- and p-phenylene unit or the like and said gas response film is formed by the melt molding or solvent molding of a film like or fibrous shape org. polymer. When decomposed gas is generated in the gas response film 3 comprising the org. polymer, the decomposed gas is diffused throughout the gas response film 3 and the change in conductivity is generated and, by detecting the change in the resistance value between the electrodes 2A, 2B, the variation in a gaseous atmosphere can be detected.

COPYRIGHT: (C)1986, JPO&Japio